

## (54) ONE-PACK BASED FLEXIBLE EPOXY RESIN COMPOSITION

(11) 63-273630 (A) (43) 10.11.1988 (19) JP

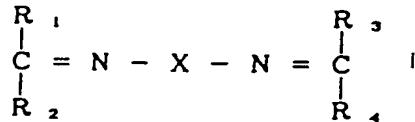
(21) Appl. No. 62-108639 (22) 1.5.1987

(71) YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE (72) SEIICHI YANAGISAWA(1)

(51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08G59/50,C08G59/18,C08L63/00

**PURPOSE:** To obtain the titled composition, containing an epoxy resin, specific ketimine compound, modified silicone resin and catalyst for the above-mentioned silicone resin, having excellent operability and storage stability and capable of providing cured products having improved flexibility.

**CONSTITUTION:** The aimed composition containing (A) an epoxy resin, (B) a ketimine compound expressed by formula I ( $R_1$ ~ $R_4$  are H, 1~6C alkyl or phenyl; X is 2~6C alkylene or 6~12C nonadjacent arylene), (C) a modified silicone resin consisting of a polyether polymer having preferably hydrolyzable silicon functional group expressed by formula II ( $R'$  is 1~12C monofunctional hydrocarbon;  $R''$  is 1~6C monofunctional hydrocarbon; n is an integer of 0~2) and (D) a catalyst for the component (C). Furthermore, the component (C) is used in an amount of preferably 10~500pts.wt. based on 100pts.wt. component (A).



## (54) POLY(p-PHENYLENE-1,2-DIALKYLVINYLENE), ITS PRODUCTION AND HIGHLY CONDUCTIVE COMPOSITION CONTAINING SAME

(11) 63-273631 (A) (43) 10.11.1988 (19) JP

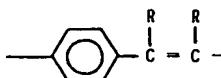
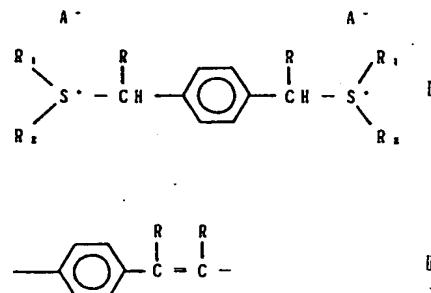
(21) Appl. No. 62-108973 (22) 6.5.1987

(71) AGENCY OF IND SCIENCE &amp; TECHNOL (72) KAZUMOTO MURASE(2)

(51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08G61/02,H01B1/12

**PURPOSE:** To obtain a poly(p-phenylene-1,2-dialkylvinylene) having a specific recurring unit and capable of giving a highly conductive composition by doping, by condensing and polymerizing a sulfonium salt with an alkali and post-treating the resultant polymeric intermediate.

**CONSTITUTION:** A sulfonium salt of formula I ( $R$  is 1~6C hydrocarbon group;  $R_1$  and  $R_2$  are 1~10C hydrocarbon group;  $A^-$  is counter ion) is subjected to condensation polymerization with an alkali (preferably at  $\leq 5^\circ C$ ) and the resultant polymeric intermediate (preferably having a polymerization degree of 5~50,000) is subjected to post-treatment (preferably by heat-treating in an inert atmosphere at 100~380°C) to obtain the objective poly(p-phenylene-1,2-dialkylvinylene) containing the group of formula II as main recurring unit. A composition having high electrical conductivity and suitable as electric or electronic material can be produced by doping the obtained compound with a doping agent (preferably sulfur trioxide).



## (54) PRODUCTION OF POLYESTER SOLUBLE IN HOT WATER

(11) 63-273634 (A) (43) 10.11.1988 (19) JP

(21) Appl. No. 62-107439 (22) 30.4.1987

(71) TORAY IND INC (72) TOMIJI MATSUKI(1)

(51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08G63/68,C08G63/70//D01F6/84,D01F6/92,D06M5/08,D06M9/02

**PURPOSE:** To produce the titled polyester having improved quality of pellet and usable as a component of composite spinning, etc., in high productivity, by extruding a hot-water-soluble polyester derived from a specific acid component and a diol component from a melt-polymerization apparatus, cooling the molten resin to a specific temperature and pelletizing the product.

**CONSTITUTION:** (A) An acid component composed of terephthalic acid and isophthalic acid or their lower dialkyl ester (the content of isophthalic acid is 5~50mol.%) and (B) 1.05~2.5mol. of ethylene glycol (based on 1mol. of the whole acid component) are subjected to esterification reaction or ester-interchange reaction. A 5-sodium sulfoisophthalate component is added to the reaction product to further proceed ester-interchange reaction and the reaction mixture is subjected to polycondensation reaction to obtain a polyester soluble in hot water. The polyester is extruded from a melt-polymerization apparatus, cooled to a surface temperature of above the glass transition temperature and below 150°C and pelletized with a cutter.

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開  
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-273630

⑬ Int.Cl.  
 C 08 G 59/50 59/18  
 C 08 L 63/00

識別記号 NJA NKB  
 廷内整理番号 6609-4J  
 6609-4J

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月10日  
 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 一液系可撓性エポキシ樹脂組成物

⑯ 特願 昭62-108639  
 ⑰ 出願 昭62(1987)5月1日

⑱ 発明者 柳沢 誠一 神奈川県中郡大磯町国府新宿742  
 ⑲ 発明者 新 慶明 神奈川県平塚市徳延490-48  
 ⑳ 出願人 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号  
 ㉑ 代理人 弁理士 渡辺 望穂 外1名

明細書

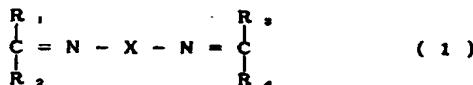
1. 発明の名称

一液系可撓性エポキシ樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ樹脂、

下記式(1)で示されるケチミン



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は水素、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、Xは炭素数2～6のアルキレン基または炭素数6～12の非開位アリーレン基を示す)、変性シリコーン樹脂および変性シリコーン樹脂用触媒を含むことを特徴とする一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

(2) 前記変性シリコーン樹脂が、  
 一般式



(式中、R<sup>I</sup>は炭素数1～12の1個の炭化水素基、R<sup>II</sup>は炭素数1～6の1個の炭化水素基、nは0～2の整数である)で示される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

(3) 前記変性シリコーン樹脂が、前記エポキシ樹脂100重量部に対して10～500重量部含まれていることを特徴とする特許請求の範囲第2項に記載の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

## I 技術分野

本発明は、一液系のエポキシ樹脂組成物に関し、より詳しくは貯蔵安定性および硬化物の可撓性に優れたエポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコーン樹脂および変性シリコーン樹脂用触媒を含有することを特徴とする一液系のエポキシ樹脂組成物に関する。

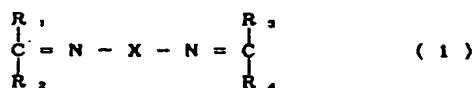
## II 従来技術

従来エポキシ樹脂はその優れた諸特性の為に接着剤、シール材、塗料、注型品、含浸材料等の広範な分野に実用されているが硬化物は本質的に可撓性に劣るという欠点があった。

この欠点を改良する為にエポキシ樹脂と液状クロロブレン重合体とを組み合わせること（特公昭61-36774号公報）、エポキシ樹脂とポリサルファイドポリマーとを組み合わせること（特公昭61-36775号公報）等があ

発明を完成させるに至った。

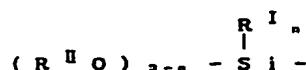
すなわち本発明は、エポキシ樹脂、下記式(1)で示されるケチミン



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は水素、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、Xは炭素数2～6のアルキレン基または炭素数6～12の非隣位アリーレン基を示す)、変性シリコーン樹脂および変性シリコーン樹脂用触媒を含むことを特徴とする一液系可撓性エポキシ樹脂組成物を提供する。

上記発明においては、前記変性シリコーン樹脂が

一般式



(式中、R<sup>I</sup>は炭素数1～12の1価の炭化水

る。

しかしこれらの系は2液タイプの為作業性が悪いという問題点を有していた。

## III 発明の目的

本発明は上記の従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、本発明の目的は、硬化後のエポキシ樹脂が可撓性にすぐれた一液系エポキシ樹脂組成物であって、作業性、貯蔵安定性にもすぐれたものを提供することにある。

## IV 発明の構成

本発明者は硬化後のエポキシ樹脂が可撓性にすぐれたものとなるような一液系エポキシ樹脂組成物について綴意研究した結果、エポキシ樹脂にケチミン、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒を分散させた一液系エポキシ樹脂組成物が水分により硬化してすぐれた可撓性をもつエポキシ樹脂となることを見出し、本

素基、R<sup>II</sup>は炭素数1～6の1価の炭化水素基、nは0～2の整数である)で示される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体であることが好ましい。

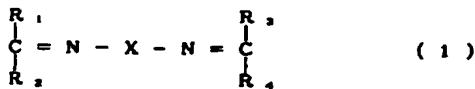
また、前記変性シリコーン樹脂が、前記エポキシ樹脂100重量部に対して10～500重量部含まれていることが好ましい。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に含有されるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD等とエピクロールヒドリンを反応させて得られるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂等や、これらを水添化したエポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ウレタン結合を有するウレタン変性エポキシ樹脂、メタキシレンジアミンやヒダントインなどをエポキシ化した含窒素エポキシ樹

酸、ポリブタジエンあるいは、N B Rを含有するゴム変性エポキシ樹脂等があげられるが、これらに限定されるものではない。

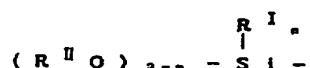
本発明に含有されるケチミンとは、下記式(1)で示されるケチミン



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は水素、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、Xは炭素数2～6のアルキレン基または炭素数6～12の非隣位アリーレン基を示す)をいう。

ケチミンは水分のない状態では安定に存在するが、水分により第一級アミンになるので、エポキシ樹脂の硬化剤として機能する。このことは、本発明の一液系エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性を高めるとともに、使用時の硬化性を良好なものとする。

このようなケチミンとしては、1,2-エチ



(式中、R<sup>I</sup>は炭素数1～12の1価の炭化水素基、R<sup>II</sup>は炭素数1～6の1価の炭化水素基、nは0～2の整数である)

で示される加水分解性ケイ素官能基を末端に有するポリエーテル重合体をいう。

より具体的には、ポリ(メチルジメトキシシリルエーテル)等が例示され、市販のものが使用できる。これらのポリエーテル重合体は一種類のみを使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。このような変性シリコーン樹脂を使用することは可換性付与のため重要である。

このような変性シリコーン樹脂は、一液系エポキシ樹脂組成物の使用時には、変性シリコーン樹脂用触媒の存在で、空気中の水分により硬化する。

変性シリコーン樹脂の使用量は、エポキシ樹

レンビス(イソベンチリデンイミン)、1,2-ヘキシレンビス(イソベンチリデンイミン)、1,2-プロピレンビス(イソベンチリデンイミン)、p,p'-ビフェニレンビス(イソベンチリデンイミン)、1,3-プロピレンビス(イソベンチリデンイミン)、p-フェニレンビス(イソベンチリデンイミン)が例示される。

ケチミンの使用量は、一液系エポキシ樹脂組成物の貯蔵安定性の必要性の程度にもよるが、一般には、エポキシ樹脂100重量部に対して1～60重量部、好ましくは10～30重量部とする。1重量部未満では硬化速度が遅くなるので好ましくなく、一方、60重量部を超えると貯蔵時にエポキシ樹脂が硬化しやすくなり、貯蔵安定性が低下するので好ましくない。

本発明に含有される変性シリコーン樹脂とは、一般式

樹脂100重量部に対して10～500重量部、好ましくは50～200重量部とする。500重量部を超えると接着性が悪くなるので好ましくなく、一方、10重量部未満だと硬化したエポキシ樹脂の可換性が悪くなるので好ましくない。

本発明に含有される変性シリコーン樹脂用触媒とは、上記の変性シリコーン樹脂を硬化させる触媒であって、より具体的にはジブチル錫オキサイド等のスズ化合物、オクチル酸錫等の如きカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等の如きアミン塩等が使用される。

変性シリコーン樹脂用触媒の使用量は変性シリコーン樹脂100重量部に対して0.1～10重量部とする。

本発明の一液系可換性エポキシ樹脂組成物には、上記のエポキシ樹脂、ケチミン、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒の他に、脱水剤が添加されることが好ましい。脱

水剤は本発明のエポキシ樹脂組成物の未使用時に、ケチミンあるいは変性シリコーン樹脂が水と反応してエポキシ樹脂あるいはシリコーン樹脂が硬化することを抑制し、一液系エポキシ樹脂組成物の保存性を良くするために使用される。

脱水剤としては、ビニルトリメトキシシラン、オルソギ酸エチル等がエポキシ樹脂100重量部に対して0.1~1.0重量部使用される。

本発明には、さらに必要に応じて酸化チタン等の老化防止剤、カーボン等の顔料、炭酸カルシウム等の充填剤、その他紫外線吸収剤、可塑剤等の添加剤を含有することができる。これらはエポキシ樹脂硬化物の用途等により任意に添加される。

本発明の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物は、上記のエポキシ樹脂ケチミン、変性シリコーン樹脂、変性シリコーン樹脂用触媒、および脱水剤等添加剤を常法により混合して製造さ

て油化シェルエポキシ製の商品名H-3 20重量部、脱水剤としてビニルトリメトキシシラン（信越化学工業製、商品名KBM1003）0.5重量部および変性シリコーン樹脂用触媒としてジブチル錫オキサイドのフタル酸ジオクチル溶液（三共有機合成製、商品名NO.918）0.5重量部を添加、減圧搅拌して本発明の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物を製造した。

#### (ii) 評価

上記の一液系可撓性エポキシ樹脂組成物に対して、以下の事項について評価した。

タック  
フリータイム：20°C 60%RHの雰囲気中に上記の組成物を放置し、その組成物の表面が硬化する時間を測定した。

貯蔵安定性：上記の組成物をカートリッジに密閉充填して50°Cの雰囲気中に5日放置した後のその組成物の状態を観察した。

れ、密封容器に保存される。

このようにして製造された一液系可撓性エポキシ樹脂組成物は、プライマーの存在により、ガラス、プラスチック、金属、コンクリート、またはこれらの塗装面の接着に供される。

#### V 実施例

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

##### (実施例1)

###### (1) 一液系可撓性エポキシ樹脂組成物の製造

予め、エピビス型エポキシ樹脂（住友化学工業製、商品名ELA128）100重量部、変性シリコーン樹脂としてのポリ（メチルジメトキシシリルエチルエーテル）（鐘淵化学工業製、商品名MSP20A）50重量部、炭酸カルシウム80重量部および酸化チタン10重量部を、高粘度用混合搅拌機を使用して常温で減圧（20 Torr以下）搅拌し、ケチミンとし

評価方法は次のようにした。

○…変化なし

△…増粘

硬度：上記組成物を20°C 60%RHの雰囲気中に7日間放置して硬化させた硬化物に対してショアD硬度を測定した。

接着性：上記組成物をモルタル片に塗布量が25mm×50mm×3mmになるように均一に塗布し、20°C 60%RH×7日放置した後、手はかりにて評価した。評価方法は次のようにした。

○…凝集破壊が生じたもの

×…界面破壊が生じたもの

結果を第1表に示す。

##### (実施例2、3)

変性シリコーン樹脂等の配合割合を第1に示すようにした以外は実施例1と同様にして一液系エポキシ樹脂組成物を製造し、さらにそれら

の評価を行った。

結果を第1表にあわせて示す。

(比較例1、2)

配合割合を第一に示すようにした以外は実施例1と同様にして一液系エポキシ樹脂組成物を製造し、さらにそれらの評価を行った。

結果を第1表にあわせて示す。

第1表から、変性シリコーン樹脂の含有量が低下するとともに硬化物の硬度が高くなり、変性シリコーン樹脂が含まれない場合(比較例1)では、特に硬度が高くなつて、可撓性に劣るものとなることがわかる。

一方、エポキシ樹脂およびケチミンが含まれない場合(比較例2)では、接着性が十分でないことがわかる。

(実施例4、5)

ケチミンの配合割合を第2に示すようにした以外は実施例2と同様にして一液系エポキシ樹脂組成物を製造し、さらにそれらの評価を行つた。

結果を第2表にあわせて示す。

なお、便宜上実施例2の結果もあわせて第2表に示す。

(比較例3)

ケチミン20重量部のかわりにトリエチレンテトラミン5重量部を使用した以外は実施例2と同様にして一液系エポキシ樹脂を製造しようとしたが、混合中にゲル化するため使用不可能となつた。

第2表により、貯蔵安定性はケチミンの配合量により所望のものとすることができること、およびケチミン以外のエポキシ樹脂硬化剤を使用した場合では貯蔵安定性が十分でないことがわかる。

第 1 表

		比較例1	実施例1	実施例2	実施例3	比較例2
組成物	エポキシ樹脂	100	100	100	100	-
	変性シリコーン樹脂	-	50	100	200	100
	炭酸カルシウム	45	80	115	185	70
	酸化チタン	10	10	10	10	10
	ビニルトリメトキシシラン	-	0.5	1	2	1
	変性シリコーン樹脂用触媒	-	0.5	1	2	1
	ケチミン	20	20	20	20	-
評価	タックフリータイム	1日以上	60~90分	60~90分	60~90分	60~90分
	貯蔵安定性	x	○	○	○	○
	硬度(ショアD)	80	40	30	18	5
	接着性	○	○	○	○	x

第 2 表

		実施例 4	実施例 2	実施例 5	比較例 3
組成物	エポキシ樹脂	100	100	100	100
	変性シリコーン樹脂	100	100	100	100
	炭酸カルシウム	115	115	115	115
	酸化チタン	10	10	10	10
	ビニルトリメトキシシラン	1	1	1	1
	変性シリコーン樹脂用触媒	1	1	1	1
	ケチミン	10	20	50	5*
評価	タックフリータイム	60~90分	60~90分	60~90分	—
	貯蔵安定性	○	○	△	×
	硬度(ショアD)	29	30	32	—
	接着性	○	○	○	—

\* トリエチレンテトラミン

## VI 発明の効果

本発明によれば、硬化後のエポキシ樹脂の可接性が優れかつ組成物の貯蔵安定性にも優れた一液系のエポキシ樹脂組成物が提供される。

本発明の可接性エポキシ樹脂組成物はプライマーの存在でガラス、プラスチック、金属、塗装物、コンクリート等の接着を可能にし、それらの耐熱性、耐候性も優れたものとすることができる。

特許出願人 横浜ゴム株式会社

代理人 弁理士 渡辺 里 稔

同 弁理士 石井 阳一

